



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 133 727⁽¹³⁾ C1
(51) МПК⁶ C 07 C 9/02, C 01 B 31/02

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 98101593/04, 12.01.1998

(24) Дата начала действия патента: 12.01.1998

(46) Дата публикации: 27.07.1999

(56) Ссылки: Jian Chen, Rui-Fang Cai, et al.
"Isomerically Pure Organo [60] fullerenes
from C₆₀-2 salt: Synthesis and
Characterization of 1-Benzyl-2-hydro[60]
fullerene", J. Chem. Soc., Chem. Commun.,
1995, 15, s. 1553-1554 Yi-Zhong An, George
A. Ellis, et al "A Methodology for the
Reversible Solubilization of Fullerenes" J.
Org. Chem., 1995, 60, s. 6353-6361. US
5177248 A, 05.01.93. RU 2085484 C1, 27.07.97.

(98) Адрес для переписки:
450075, Уфа, пр.Октября 141, Институт
нефтехимии и катализа с опытным заводом АН
РБ, Патентная группа

(71) Заявитель:
Институт нефтехимии и катализа с опытным
заводом АН Республики Башкортостан

(72) Изобретатель: Джемилев У.М.,
Ибрагимов А.Г., Хафизова Л.О., Кунакова
Р.В., Васильев Ю.В., Туктаров Р.Ф.

(73) Патентообладатель:
Институт нефтехимии и катализа с опытным
заводом АН Республики Башкортостан

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛСОДЕРЖАЩИХ ФУЛЛЕРЕНОВ C₆₀

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению
новых углеводородных соединений, а именно
этилсодержащих фуллеренов общей
формулы Et_nC₆₀H_n, где n = 1-4; C₆₀ - новая
аллотропная модификация углерода.
Полученные соединения могут найти
применение в тонком органическом синтезе, а
также в качестве исходных полупродуктов при
получении биологически активных веществ
для медицины и сельского хозяйства,
присадок к маслам. Сущность способа

заключается во взаимодействии толуольного
раствора фуллерена с избытком эфирного
раствора этилмагнийбромид (Et₂MgBr) или
этилмагнийхлорида (EtMgCl) в присутствии
катализатора цирконадихлорида
(Cp₂ZrCl₂), который берут в количестве 1-3
мол.% по отношению к EtMgHal. Молярное
соотношение C₆₀ : EtMgHal = 1 : (30-300).
Процесс ведут в атмосфере аргона, при
нормальных условиях в течение 8-16 ч, с
последующей обработкой реакционной массы
5%-ной водной соляной кислотой. 1 табл.

RU 2 133 727 C1

RU 2 133 727 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 133 727** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 07 C 9/02, C 01 B 31/02**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98101593/04, 12.01.1998

(24) Effective date for property rights: 12.01.1998

(46) Date of publication: 27.07.1999

(98) Mail address:
450075, Ufa, pr.Oktjabrja 141, Institut
neftekhimii i kataliza s opytnym zavodom AN
RB, Patentnaja gruppa

(71) Applicant:
Institut neftekhimii i kataliza s opytnym
zavodom AN Respubliki Bashkortostan

(72) Inventor: Dzhemilev U.M.,
Ibragimov A.G., Khafizova L.O., Kunakova
R.V., Vasil'ev Ju.V., Tuktarov R.F.

(73) Proprietor:
Institut neftekhimii i kataliza s opytnym
zavodom AN Respubliki Bashkortostan

(54) METHOD OF SYNTHESIS OF ETHYL-CONTAINING C₆₀-FULLERENES

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, chemical technology. SUBSTANCE: invention relates to the synthesis of novel hydrocarbon compounds, namely, ethyl-containing fullerenes of the general formula C_{60}H_n where $n = 1-4$; C₆₀ - a new allotropic modification of carbon. Method involves an interaction of fullerene toluene solution with an excess of ethylmagnesium bromide (Et_2MgBr) or ethylmagnesium chloride (EtMgCl) ether solution in the presence of zirconocene

dichloride (Cp_2ZrCl_2) as a catalyst which is taken at amount 1-3 mole% with respect to EtMgHal . The mole ratio $\text{C}_{60} : \text{EtMgHal} = 1:(30-300)$. Process is carried out under argon atmosphere, at normal condition for 8-16 h followed by treatment of reaction mass with 5% aqueous hydrochloric acid. Synthesized compounds can be used in fine organic synthesis and as the parent semiproductions for producing biologically active substances for medicine, agriculture and oil addition agents. EFFECT: improved method of synthesis. 1 tbl

RU 2 133 727 C1

RU 2 133 727 C1

Изобретение относится к способам получения новых углеводородных соединений, конкретно, к способу получения этилсодержащих фуллеренов общей формулы (I):

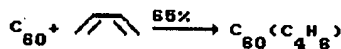


где $n = 1-4$; C_{60} - новая аллотропная модификация углерода.

Полученные соединения могут найти применение в тонком органическом синтезе, а также в качестве исходных полупродуктов при получении биологически активных веществ для медицины и сельского хозяйства, современных присадок к маслам.

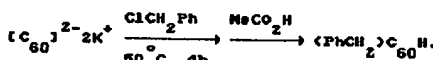
Известен способ ([1], Y. - Z. An, G.A. Ellis, A.L. Viado, Y. Rubin. J. Org. Chem., 1995, 60, 6353-6361)

получения циклогексенфуллерена взаимодействием толуольного раствора фуллерена с бутadiеном при температуре 125°C по схеме:



По известному способу не могут быть получены этилсодержащие фуллерены (I).

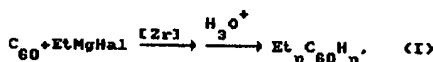
Известен способ ([2], J. Chem. R. - F. Cai, Z. - E. Huang, H. - M. Wu, S.-K. Jiang, Q. - F. Shao. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, 1553-1554) получения 1-бензил-2-гидро[60]фуллерена взаимодействием калиевой соли фуллерена с бензилхлоридом в ТГФ при температуре 50°C в течение 4 часов с последующей обработкой реакционной массы уксусной кислотой по схеме:



Известный способ не позволяет получать этилированные фуллерены.

Таким образом, в литературе практически отсутствуют сведения по синтезу этилсодержащих фуллеренов (I) общей формулы $Et_nC_{60}H_n$, где $n = 1-4$.

Предлагается новый способ синтеза этилсодержащих фуллеренов. Сущность способа заключается во взаимодействии толуольного раствора фуллерена (C_{60}) с избытком эфирного раствора этилмагнийбромида ($EtMgBr$) или этилмагнийхлорида ($EtMgCl$), взятыми в мольном соотношении $C_{60} : EtMgHal = 1 : (30-300)$, предпочтительно 1 : 150, в присутствии катализатора цирконацендихлорида (Cr_2ZrCl_2) в количестве 1 - 3 мол.% по отношению к $EtMgHal$, предпочтительно 2 мол.%, в атмосфере аргона при комнатной температуре (22 - 23°C) и нормальном давлении в течение 8 - 12 часов, предпочтительно 12 часов, с последующей обработкой реакционной массы 5% водной HCl. Выход этилсодержащих фуллеренов 72-90%. Реакция протекает по схеме:



$Hal = Br, Cl; n = 1-4$

Этилмагнийгалогениды ($EtMgHal$) берут в значительном избытке по отношению к фуллерену C_{60} с целью введения в молекулу фуллерена большого числа этильных групп.

Снижение количества $EtMgHal$ по отношению к C_{60} приводит к уменьшению выхода целевых продуктов, а также к снижению вводимых в молекулу фуллерена этильных групп. Изменение соотношения исходных реагентов в сторону увеличения содержания $EtMgHal$ по отношению к C_{60} не приводит к существенному повышению выхода целевых продуктов, а также увеличению количества вводимых в молекулу фуллерена этильных групп.

Проведение указанной реакции в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 больше 3 мол. % не приводит к существенному увеличению выхода целевых продуктов. Использование катализатора Cr_2ZrCl_2 менее 1 мол.% снижает выход этилсодержащих фуллеренов, что связано, возможно, со снижением каталитически активных центров в реакционной массе. Опыты проводили при комнатной температуре. При более высокой температуре, например 60°C не наблюдается значительного увеличения выхода целевых продуктов, при меньшей температуре, например 0°C, снижается скорость реакции. Реакцию проводили в растворе толуола, т.к. он является лучшим растворителем для фуллерена. Исходные магнийорганические соединения синтезировали в эфире, т.к. он является лучшим растворителем для реагентов Гриньяра.

Существенные отличия предлагаемого способа.

Предлагаемый способ базируется на использовании в качестве исходных реагентов этилмагнийгалогенидов ($EtMgBr$ или $EtMgCl$) и фуллерена C_{60} , реакция протекает в смеси ароматического (толуол) и эфирного растворителя в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 . В известном способе используются бензилхлорид и калиевая соль фуллерена в растворе тетрагидрофурана.

Предлагаемый способ позволяет получать этилсодержащие фуллерены общей формулы $Et_nC_{60}H_n$ с числом этильных заместителей от 1 до 4, синтез которых в литературе не описан.

Способ поясняется следующими примерами.

Пример 1. В стеклянный реактор объемом 100 мл, установленный на магнитной мешалке, в атмосфере аргона при комнатной температуре помещают 0.05 ммоль фуллерена C_{60} , 40 мл сухого толуола, 7.5 ммоль $EtMgBr$ (1.2M эфирный раствор) в 20 мл эфира и катализатора Cr_2ZrCl_2 в количестве 0.15 ммоль (2 мол.% по отношению к $EtMgBr$), перемешивают 12 часов при комнатной температуре (22-23°C), реакционную массу обрабатывают 5% водной HCl, экстрагируют толуолом, сушат $MgSO_4$, растворитель упаривают. Получают этилзамещенные фуллерены общей формулы $Et_nC_{60}H_n$ с числом этильных групп от 1 до 4 с общим выходом 81%.

Спектральные характеристики этилсодержащих фуллеренов (I): Спектр ПМР (δ , м.д.): 0.92 - 1.30 м.д. (CH_3 , этильные), 1.36 - 1.98 м (CH_2 , этильные), 4.38 - 5.22 м (CH , фуллереновые).

Масс-спектр отрицательных ионов этилированных фуллеренов (I) состоит из следующих массовых линий: 750 ($Et_1C_{60}H_1$),

780 ($\text{Et}_2\text{C}_{60}\text{H}_2$), 810 ($\text{Et}_3\text{C}_{60}\text{H}_3$), 840 ($\text{Et}_4\text{C}_{60}\text{H}_4$).

Другие примеры, подтверждающие способ, приведены в таблице.

Реакции проводили при комнатной температуре (22-23°C). Повышение температуры нецелесообразно, т.е. не наблюдается значительного увеличения выхода целевых продуктов. При более низкой температуре снижается скорость реакции. В качестве растворителя целесообразно использовать толуол и эфир, т.к. в них наибольшая растворимость соответственно фуллерена C_{60} и EtMgHal .

Литература

1. Y. - Z. An, G.A. Ellis, A.L. Viado, Y. Rubin, J. Org. Chem., 1995, 60, 6353-6361.
2. J. Chen, R. - F. Cai, Z. - E. Huang,

H.-M. Wu, S.-K. Jiang, Q.-F. Shao. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, 1553-1554.

Формула изобретения:

Способ получения этилсодержащих фуллеренов C_{60} , отличающийся тем, что толуольный раствор фуллерена (C_{60}) взаимодействует с избытком эфирного раствора этилмагнийбромида (EtMgBr) или этилмагнийхлорида (EtMgCl) в мольном соотношении $\text{C}_{60} : \text{EtMgHal} = 1 : (30 - 300)$ в присутствии катализатора цирконацендихлорида (Cp_2ZrCl_2), взятого в количестве 1 - 3 мол.% по отношению к EtMgHal , в атмосфере аргона, при нормальных условиях в течение 8 - 16 ч с последующей обработкой реакционной массы 5%-ной водной соляной кислотой.

RU 2133727 C1

RU 2133727 C1

20

25

30

35

40

45

50

55

60

4

Таблица I

№ № п/п	Исходный EtMgHal	Мольное соотно- шение $\text{C}_{60}:\text{EtMgHal}$, ммоль	Кол-во Cr_2Cl_2 по отноше- нию к EtMgHal , мол %	Вре- мя реак- ции, час	Общий вы- ход этил- содержа- щих фул- леренов %
1	2	3	4	5	6
1	EtMgBr	0.05:7.5	2	12	81
2	"	0.05:15	2	12	88
3	"	0.05:1.5	2	12	75
4	"	0.05:7.5	3	12	90
5	"	0.05:7.5	1	12	72
6	"	0.05:7.5	2	16	86
7	"	0.05:7.5	2	8	74
8	EtMgCl	0.05:7.5	2	12	79

RU 2133727 C1

RU 2133727 C1